

COATING AGENT

Patent Number: JP8176504
Publication date: 1996-07-09
Inventor(s): HASHIMOTO YUTAKA; KAMEI MASAYUKI; BABA TOSHIHIKO
Applicant(s):: DAINIPPON INK & CHEM INC
Requested Patent: ■ JP8176504
Application Number: JP19950232724 19950911
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D175/14 ; C08F8/00 ; C08F8/00 ; C08F290/00 ; C09D5/00
EC Classification:
Equivalents: JP2996150B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a coating agent having excellent surface smoothness, etc., and containing a specific hydrocarbon monomer and a copolymer produced by the addition reaction of a polymer composed of a specific monomer with an isocyanate and a (meth)acryloyl-containing monomer.

CONSTITUTION: The objective coating agent contains (A) a (meth)acryloyl- containing polymer having a structure obtained by the addition reaction of (i) an isocyanate and an isocyanate of a (meth)acryloyl-containing monomer to the hydroxyl group of a polymer containing (ii) an α , β -unsaturated monomer containing a 3-20C perfluoroalkyl group (e.g. the compound of formula I), (iii) an α , β -unsaturated monomer containing polysiloxane chain (e.g. the compound of formula II) and (iv) an α , β -unsaturated monomer containing hydroxyl group and free from perfluoroalkyl group and polysiloxane chain and (B) a hydrocarbon monomer containing one or more kinds of (meth)acryloyl group or vinyl group in the molecule [e.g. (meth)acrylic acid or styrene].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176504

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 D 175/14

C 0 8 F 8/00

290/00

C 0 9 D 5/00

識別記号

P D Z

M J D

M R R

P P G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 発明の数 1 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号

特願平7-232724

(62) 分割の表示

特願昭60-116346の分割

(22) 出願日

昭和60年(1985)5月31日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 橋本 豊

大阪府堺市桃山台4-21-4-208

(72) 発明者 亀井 政之

大阪府堺市新金岡町3-4-1-201

(72) 発明者 馬場 俊彦

大阪府高石市高師浜4-5-7

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 被覆剤

(57) 【要約】

【解決手段】炭素数3～20のパーフロロアルキル基含有 α, β -不飽和単量体(I)と、ポリシロキサン鎖含有 α, β -不飽和単量体(II)と、パーフロロアルキル基不含かつポリシロキサン鎖不含の水酸基含有 α, β -不飽和単量体(III)とを必須成分として反応させて得られる重合体に、イソシアネート基(a)及びアクリロイル基又はメタクリロイル基(b)含有単量体を付加反応させた構造のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する共重合体(A)と、分子中にアクリロイル基、メタクリロイル基又はビニル基のいずれかの基を1種以上含有する炭化水素系モノマーを含有してなる被覆剤に関する。

【効果】表面平滑性、摩擦低減性、耐擦傷性、撥水撥油性等に優れた被膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数3～20のパーフロロアルキル基含有 α, β -不飽和単量体(I)と、ポリシロキサン鎖含有 α, β -不飽和単量体(II)と、パーフロロアルキル基不含かつポリシロキサン鎖不含の水酸基含有 α, β -不飽和単量体(III)とを必須成分として反応させて得られる重合体の水酸基に、イソシアネート基(a)及びアクリロイル基又はメタクリロイル基(b)含有単量体のイソシアネート基(c)を付加反応させた構造のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する共重合体(A)と、分子中にアクリロイル基、メタクリロイル基又はビニル基のいずれかの基を1種または2種以上含有する炭化水素系モノマーを含有してなる被覆剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な共重合体とモノマーを含有することを特徴とし、紫外線または電子線等のエネルギー線または熱によって重合して、表面平滑性、摩擦低減性、耐擦傷性、そして撥水・撥油性等に優れた被膜を形成する被覆剤に関する。

【0002】

【従来の技術】金属、プラスチック、磁器、ガラス等の表面を保護被覆する方法として、表面に重合性モノマーあるいはこれらのプレポリマー等の硬化性樹脂材料を塗布し、次いでエネルギー線を照射して硬化性樹脂材料を重合し、表面に強固な硬化樹脂被膜を形成する方法が知られている。

【0003】この方法において近年、フッ素化アルキル基の重合体から形成される表面が低表面エネルギーを有することが着目され、フッ素化アルキル基含有モノマーを硬化性樹脂組成物の一成分として使用して、耐溶剤性、耐摩耗性、摩擦低減性等に優れた被膜を形成しようとする機運が高まり、各種成形品の保護被覆はもとより、電子写真像の担持体表面被覆や、磁気テープ、磁気ディスク等の表面保護被覆まで応用されるようになった。

【0004】例えば

①米国特許第2,803,615号、第2,642,416号、第3,384,627号、第3,419,602号、第3,719,698号、第3,981,928号、第3,102,103号、第3,171,861号、第3,818,074号、第3,814,741号等の明細書に記載の、一分子中にパーフロロアルキル基とビニル基を1つずつ含有する化合物、又は $-OCH_2CF_2O-(CF_2CF_2O)_p-(CF_2O)_q-CF_2CH_2O-$ の如きフロロオキシアルキレン基の両末端に、2価の連結基を介してビニル基が連結された化合物を硬化性樹脂組成物に添加し、耐溶剤性の高い被覆を行う技術(特開昭57-16067号公報)。

【0005】②磁気記録媒体の磁気表面側に、上記①中

の含フッ素ビニルモノマーを塗布し、エネルギー線で硬化して、耐摩耗性、摩擦低減性に優れた磁気表面保護層を得る技術(特開昭59-28244号公報)。

【0006】③エネルギー線硬化型組成物に、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロプロピル(メタ)アクリレート又はペルフロロエトキシ-1, 1-ジヒドロペルフロロプロピル(メタ)アクリレートの如き含フッ素ビニルモノマーを添加し、かかる組成物をプラスチック又は金属の表面に塗布、硬化し、平滑性、耐摩耗性に優れた被膜を形成する技術(特開昭52-105936号公報)。等の提案がある。

【0007】また一方従来より、フッ素化アルキル基の代わりにアルコキシシラン化合物又はポリシロキサン鎖含有化合物を硬化性樹脂組成物の成分とし、耐摩擦性、耐溶剤性、耐擦傷性等に優れた保護被膜を形成する提案がある。例えば

④(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等の不飽和シリコン化合物を光硬化性樹脂組成物に添加し、かかる組成物をプラスチックレンズの表面に塗布・硬化し、耐摩耗性、耐擦傷性、耐衝撃性等を有する保護被覆層を得る技術(特公昭53-25354号公報、特公昭53-43984号公報)。

【0008】⑤ポリシロキサン鎖の末端に(メタ)アクリロイル基を1個ないし2個含有する光反応性シリコンを光硬化性樹脂組成物に添加し、硬化塗膜の耐熱性、耐薬品性、耐水性等を向上させる技術(特開昭59-43011号公報)。等の提案がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】これら従来から使用されてきたパーフロロアルキル基又はパーフロロアルキレン基含有ビニルモノマーは、非フッ素成分との相溶性に劣り、エネルギー線で硬化させて得られた硬化塗膜は、摩擦低減性、均質性、平滑性が十分でなく、磁気テープ又は磁気ディスクに要求されている表面特性を満足するものではない。また一方、フッ素系ビニルモノマー1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロプロピル(メタ)アクリレートの如き部分フッ素化されたアルキル基を含むビニルモノマーを使用し、非フッ素系成分との相溶性を上げる試みもあるが、この様な方法では硬化塗膜の表面エネルギーを十分に下げることができない為に、摩擦低減性、均質性、平滑性が不十分であり、上記記録材料の要求表面特性をまた充足することができないというのが現状である。

【0010】また、前記パーフロロアルキル基含有ビニルモノマーと非フッ素系成分との関係と同様に、光反応性シリコンもまた非シリコン成分との相溶性が悪いために、基材に塗布後容易に表面滲出し、表面均質性及びに表面平滑性を十分に満たす硬化塗膜を与えない。

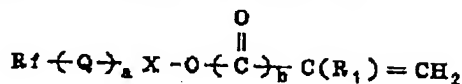
(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等の不飽和シリコン化合物は非シリコン成分との相溶

性に優れるが、本発明者等の知見によれば、不飽和シリコン化合物の添加では本発明に云う表面平滑性、摩擦低減性、耐擦傷性等の点で向上効果は認められず、むしろ多量に添加した場合、塗膜の強度が低下するという現象が観測された。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意研究を行った結果、パーフロロアルキル基 α, β -不飽和単量体 (I) と、ポリシロキサン鎖含有 α, β -不飽和単量体 (II) と、水酸基含有 α, β -不飽和単量体 (III) とを必須成分として反応させて得られる重合体に、イソシアネート基 (a) 及びアクリロイル基又はメタクリロイル基 (b) 含有単量体を付加反応させた構造のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する共重合体が、非フッ素系成分並びに非ポリシロキサン系成分との相溶性に優れ、エネルギー線又は熱による硬化後、従来の含フッ素ビニルモノマー、含フッ素界面活性剤、あるいは反応性シリコーンを含有する硬化性樹脂組成物よりもはるかに優れた表面特性、すなわち、摩擦抵抗低減性、表面均質性、表面平滑性、耐擦傷性、防錆性、防湿性、耐溶剤性、撥水撥油性等を発現する被覆剤となることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】さらに詳述すれば、本発明にかかる被覆剤の共重合体の特徴は、パーフロロアルキル基とポリシロキサン鎖とを併用して構成されているにもかかわらずパーフロロアルキル基の特性の一つである撥油性が大きく*

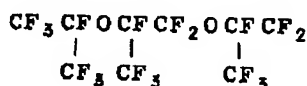


(I-1)

【0016】【式中、R_fは炭素数3~20好ましくは6~16のパーフロロアルキル基であって、

【0017】

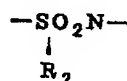
【化2】



【0018】の如き、主鎖中にエーテル酸素を含有するものでも良く、Qは2価の連結基で

【0019】

【化3】



【0020】

【化4】



【0021】

*損なわれていないこと、さらにパーフロロアルキル基含有化合物又はポリシロキサン鎖含有化合物を単独で使した場合よりも表面摩擦抵抗低減性に格段に優れているという相乗効果に在る。

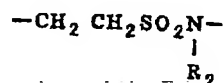
【0013】しかし本発明は完成されたものであり、本発明の目的の一つは、前記の如き優れた相溶性、および表面特性を与える新規な被覆剤を提供することにある。本発明にかかる新規な被覆剤は、炭素数3~20のパーフロロアルキル基 α, β -不飽和単量体 (I) と、ポリシロキサン鎖含有 α, β -不飽和単量体 (II) と、パーフロロアルキル基不含かつポリシロキサン鎖不含の水酸基含有 α, β -不飽和単量体 (III) とを必須成分として反応させて得られる重合体の水酸基に、イソシアネート基 (a) 及びアクリロイル基又はメタクリロイル基 (b) 含有単量体のイソシアネート基 (a) を付加反応させた構造のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する共重合体 (A) と、分子中にアクリロイル、メタクリロイル基又はビニル基のいずれかの基を1種または2種以上含有する炭化水素系モノマーとを含有してなる被覆剤である。

【0014】本発明にかかる炭素数3~20のパーフロロアルキル基含有 α, β -不飽和単量体 (I) としては、不飽和基を1個有するものが好ましく、具体例としては、一般式 (I-1)

【0015】

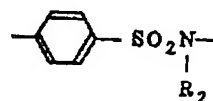
【化1】

【化5】



【0022】

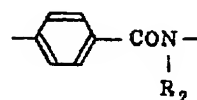
【化6】



【0023】、または

【0024】

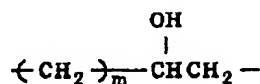
【化7】



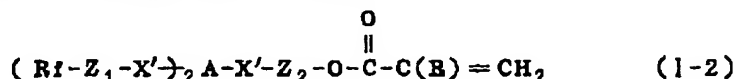
【0025】(但し、R₂は水素原子、または炭素数1~8のアルキル基である。) あり、aは0または1であり、Xは-(CH₂)_m-または

【0026】

【化8】

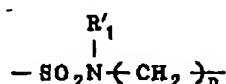


【0027】（但し、mは1～6の整数である。）であ*

【0029】【式中、Rfは炭素数3～20のパーフロ 10 ル基、またはニトロ基である。）または
ロアルキル基であり、Z₁は、

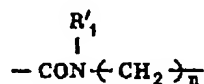
【0030】

【化10】



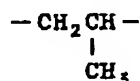
【0031】

【化11】

【0032】（但し、R'₁は、水素原子もしくは炭素数
1～10のアルキル基である。）または-(CH₂)_n
-（但し、nは1～6の整数である。）であり、Z
₂は、-(CH₂)_{m'}-（但し、m'は2～6の整数であ
る。）または

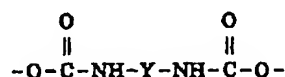
【0033】

【化12】

【0034】であり、Rは、水素原子、メチル基、又は
ハロゲン原子、例えばCl、Brであり、X'は、

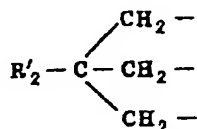
【0035】

【化13】

【0036】（但し、Yは炭素数が15以下で、X'基
中に占める重量割合が35～65%の間である2個の連 40
結基である。）にて表わされる2価の連結基であり、A
は、

【0037】

【化14】

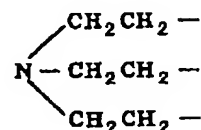
【0038】（但し、R'₂は水素原子、メチル基、エチ 50*り、bは0または1であり、R₁は水素原子、フッ素原
子、塩素原子、臭素原子またはメチル基である。】にて
表わされる化合物、そして一般式

【0028】

【化9】

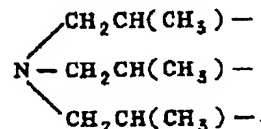
【0039】

【化15】



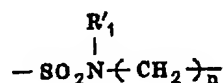
【0040】

【化16】

【0041】にて表わされる3個の連結基である。】に
て表わされる化合物、（尚、一般式（I-2）中、2個
含まれているZ₁は、前記

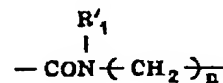
【0042】

【化17】



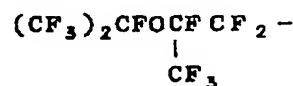
【0043】

【化18】

【0044】そして-(CH₂)_n-の中から選ばれた相
異なる2種の連結基であっても良い。一般式（I-2）
で示される含フッ素化合物においてRfは、炭素数3～
20のパーフロアルキル基もしくはパーフロアルケ
ニル基であり、直鎖状、分岐状、環状またはそれらを組
み合わせたもののいずれでも良く、さらに主鎖中に酸素
原子が介入したもの、例えば

【0045】

【化19】

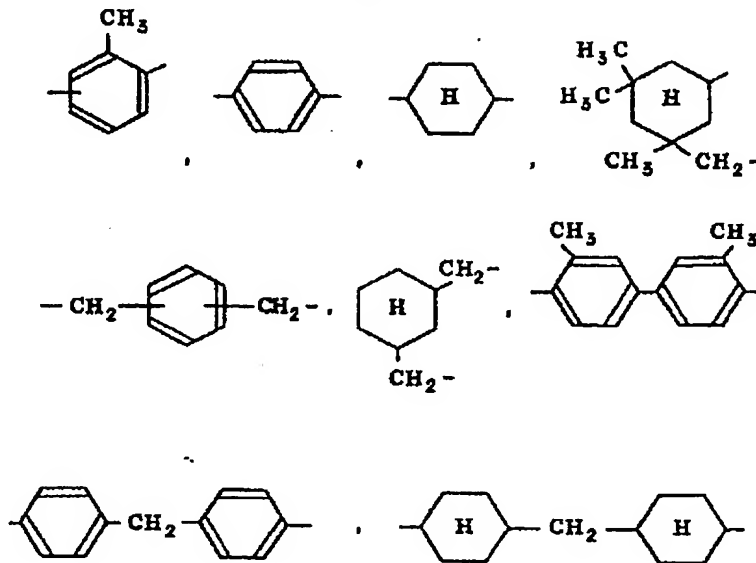


【0046】等でも良い。2価の連結基であるX'基中

のY基の代表的なものとしては、
【0047】

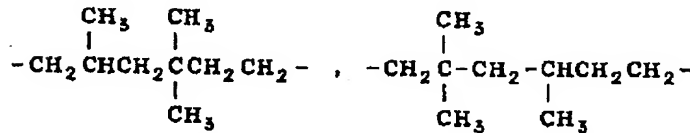
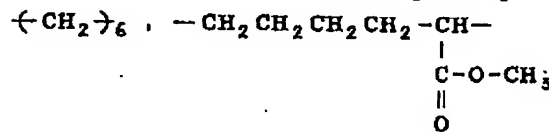
*【化20】

*

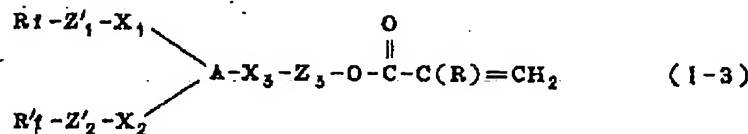


【0048】

※20※【化21】



【0049】等が挙げられる。)そして一般式 (I- 30★【0050】
3) ★【化22】



【0051】【式中、RfとR'fは、炭素数3~20
のパーフロロアルキル基であり、Z'1とZ'2は、

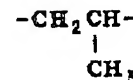
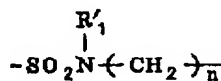
(但し、nは1~6の整数である。)から選ばれた2個
の連結基であり、Z3は、-(CH2)m- (但し、mは
2~6の整数である。)または

【0052】

40 【0055】

【化23】

【化25】

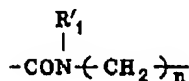


【0053】

【0056】であり、Rは、水素原子、メチル基、また
はハロゲン原子であり、X1、X2、そしてX3は、

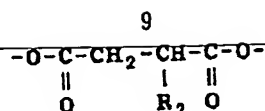
【化24】

【0057】



【化26】

【0054】(但し、R1は水素原子もしくは炭素数1
~10のアルキル基である。)または-(CH2)n- 50



【0058】(但し、 R_2 は水素原子、または炭素数1～36のアルキル基もしくはアルケニル基である。) または

【0059】

【化27】



【0060】から選ばれた2価の連結基であり、Aは、

【0061】

【化28】



【0062】

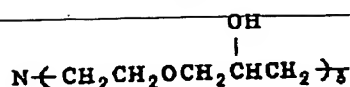
【化29】



【0063】(但し、 R_3 は水素原子、ヒドロキシメチル基、メチル基、エチル基、またはニトロ基である。)、

【0064】

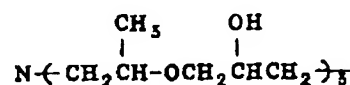
【化30】



【0065】、または

【0066】

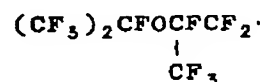
【化31】



10 【0067】にて表わされる3価の連結基である。】にて表わされる化合物である。(一般式(1-3)で示される含フッ素化合物において、 R_f は炭素数3～20のパーフロロアルキル基もしくはパーフロロアルケニル基であり、直鎖状、分岐状、環状またはそれらを組み合わせたもののいずれでも良く、さらに主鎖中に酸素原子が介入したもの、例えば

【0068】

【化32】



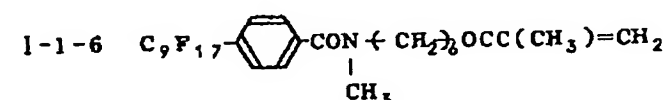
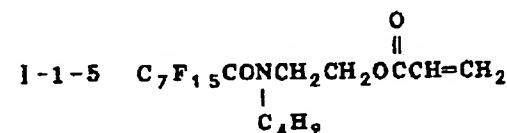
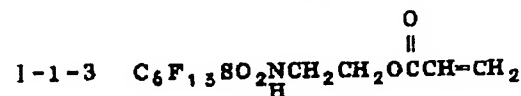
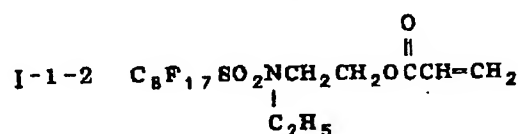
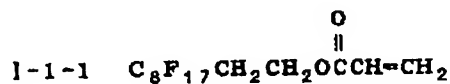
20

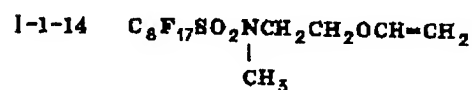
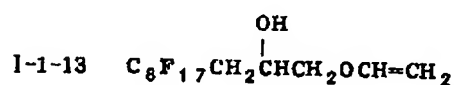
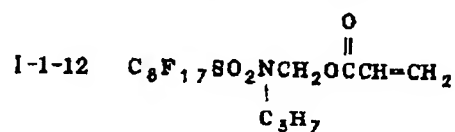
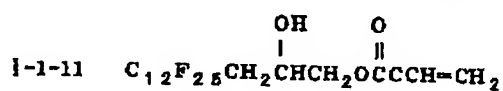
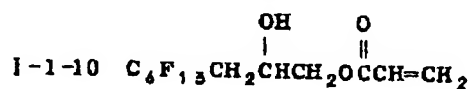
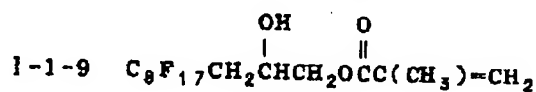
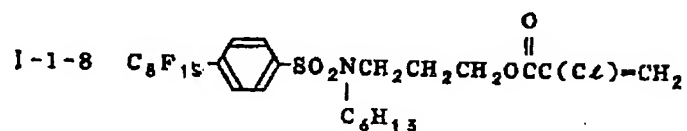
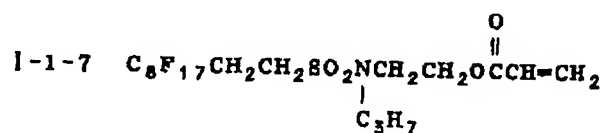
【0069】等でも良い。)

炭素数3～20のパーフロロアルキル基含有 α, β -不飽和単量体(I)のより具体的化合物として次の如きものが挙げられる。

【0070】

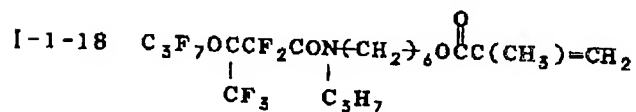
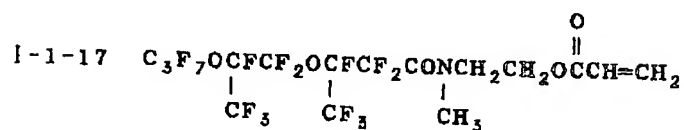
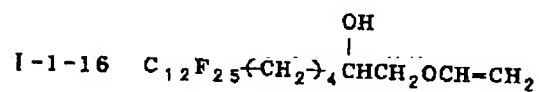
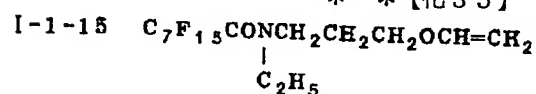
【化33】





【0072】

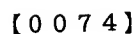
* * 【化35】



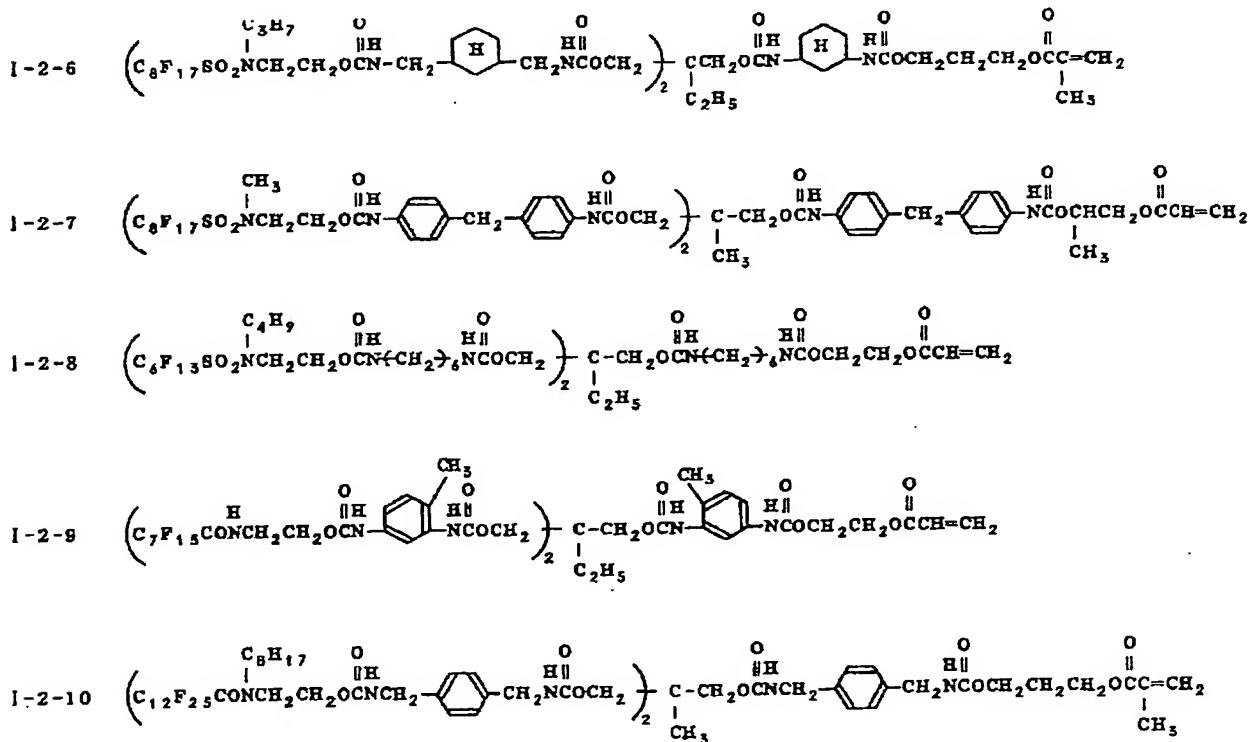
【0073】

【化36】

14

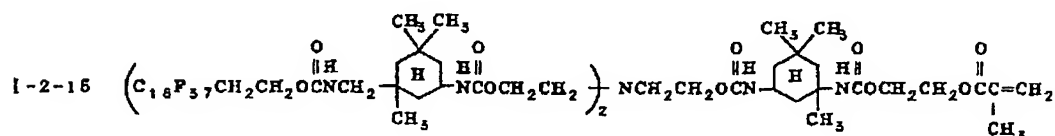
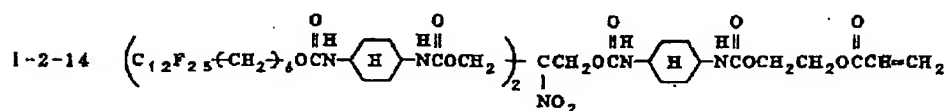
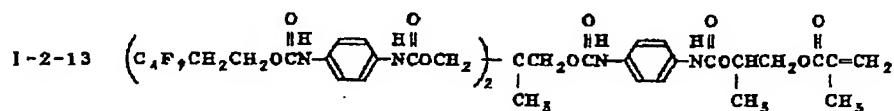
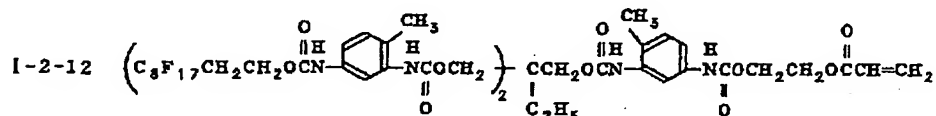
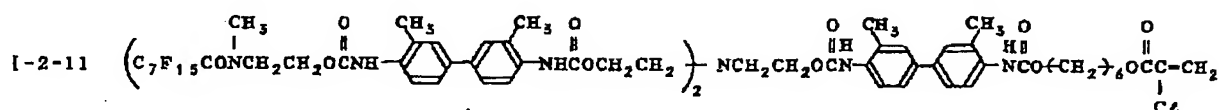


* * 【化 3 7】



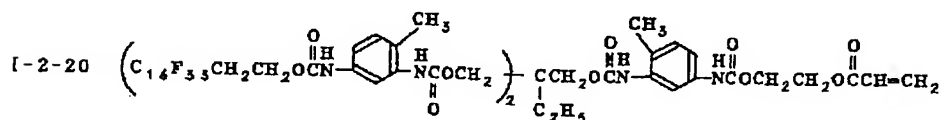
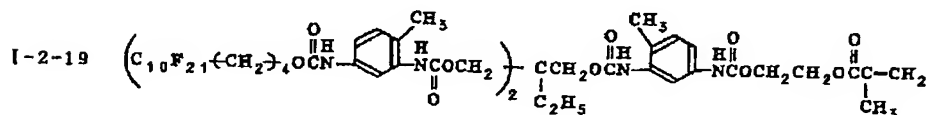
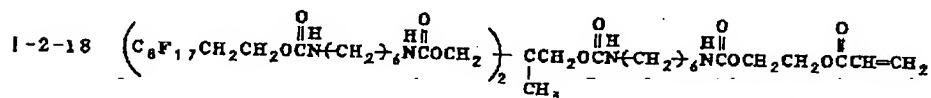
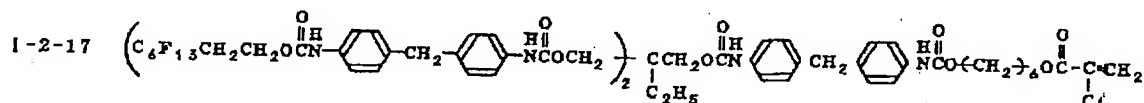
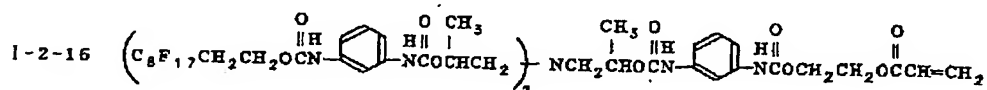
【0075】

【化 3 8】



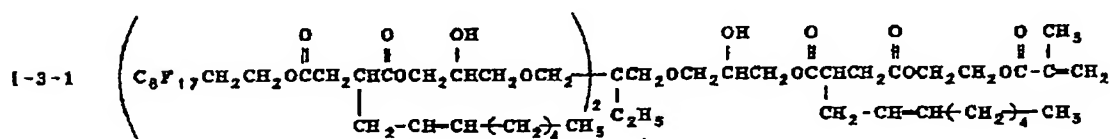
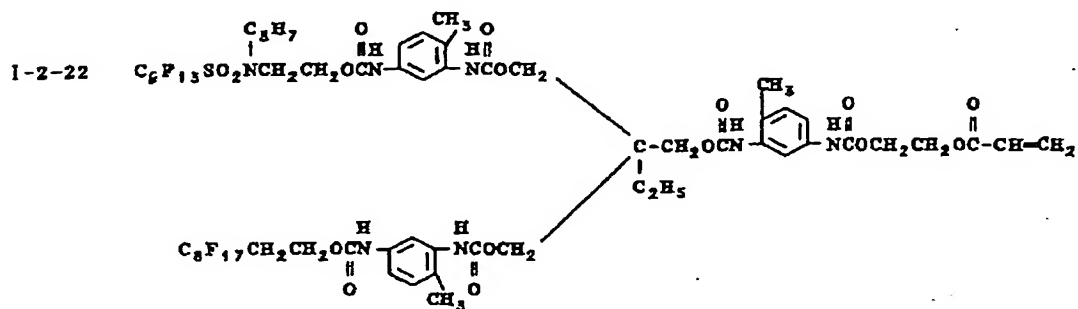
【0076】

* * 【化39】

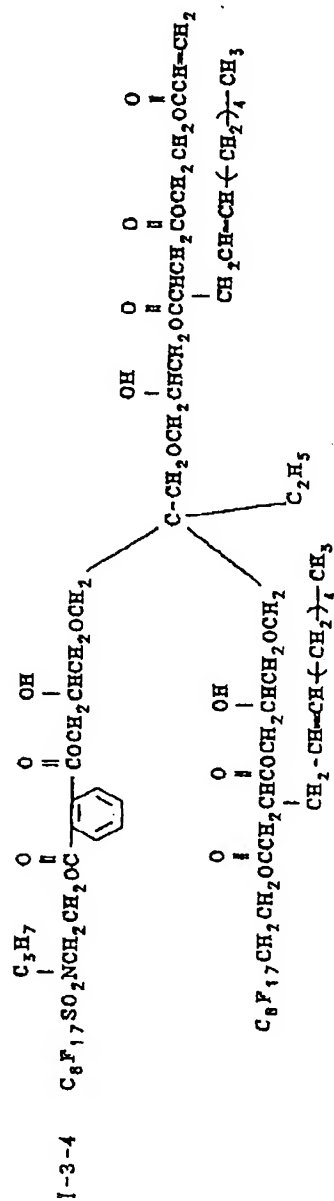
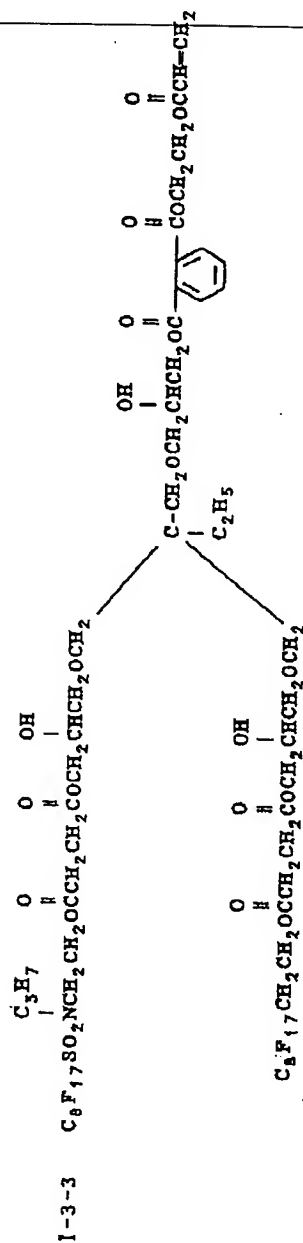
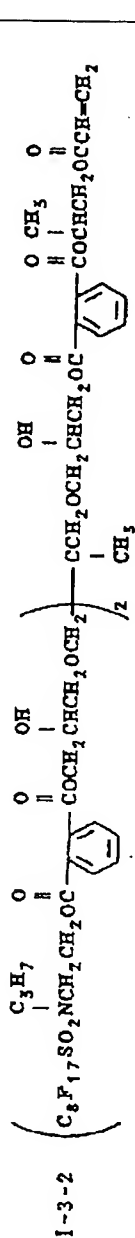


【0077】

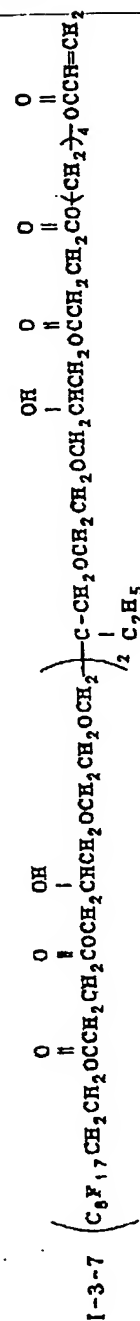
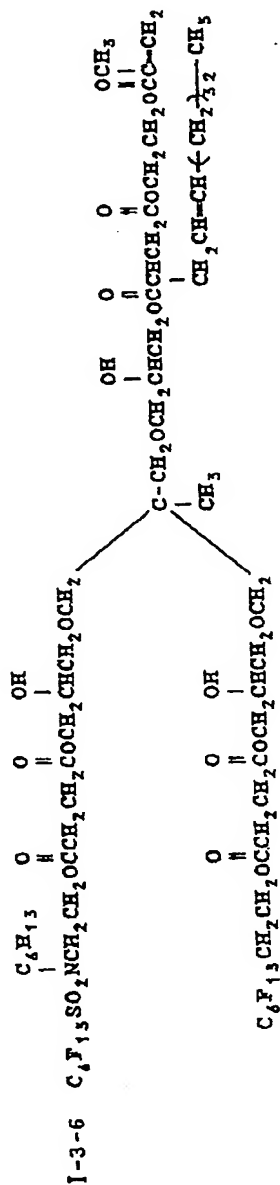
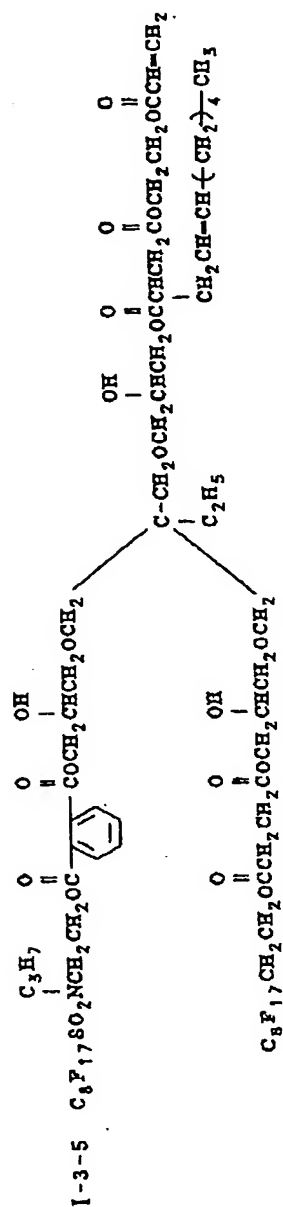
【化40】



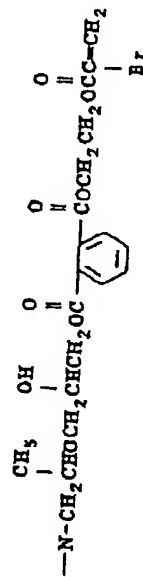
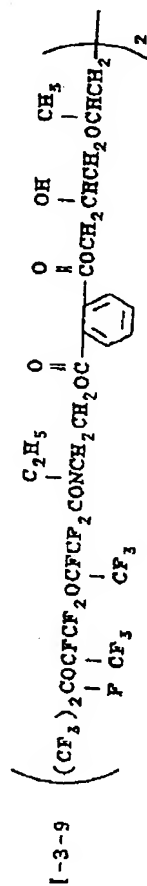
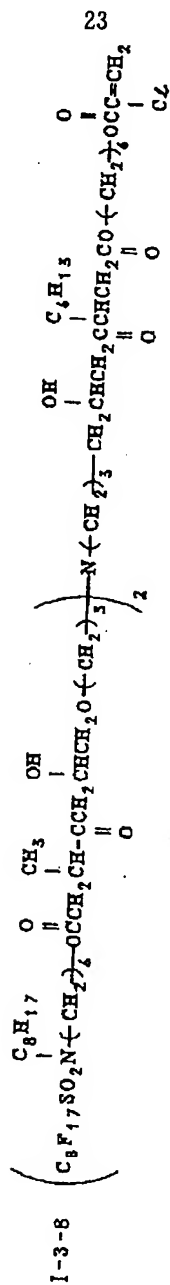
[0079]



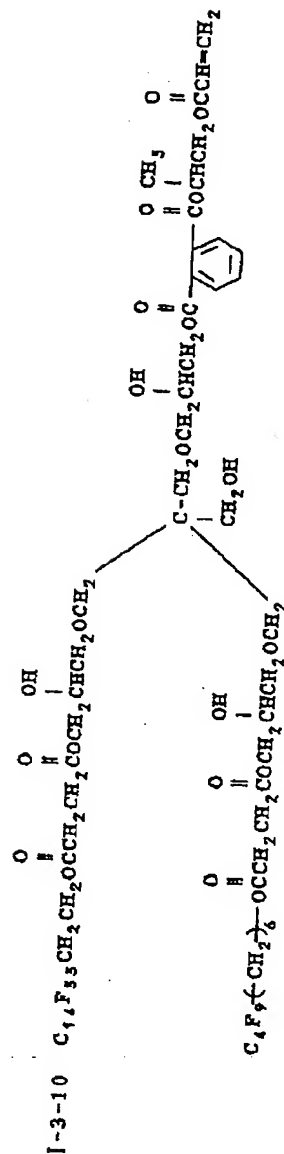
[化42]



【0081】



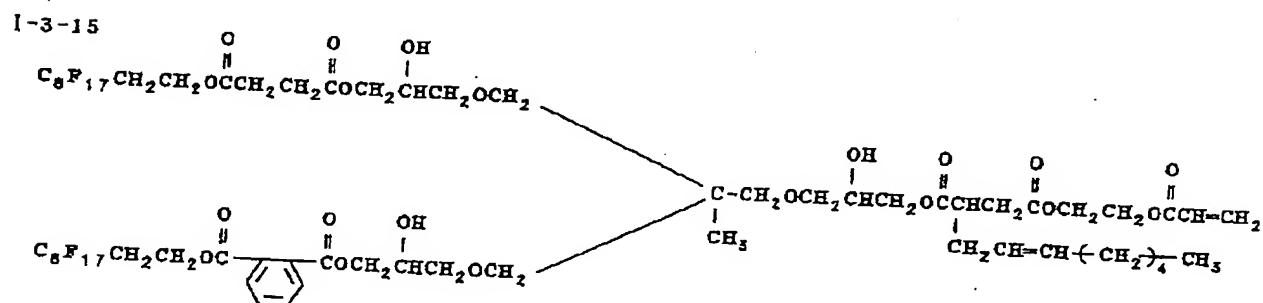
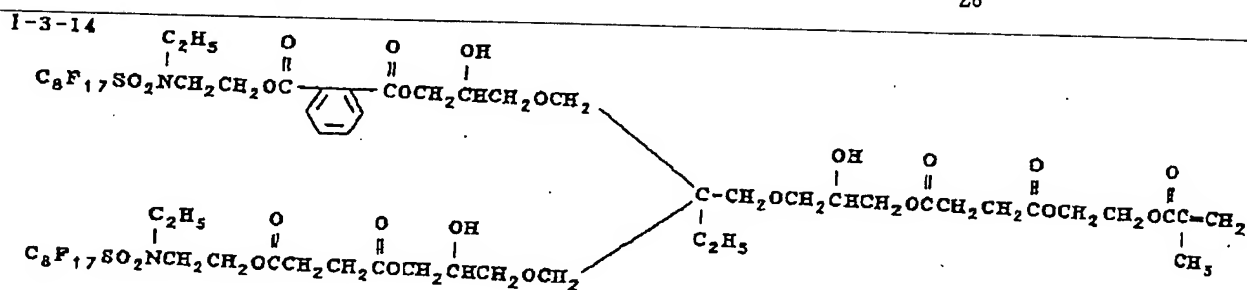
【化44】



(13)

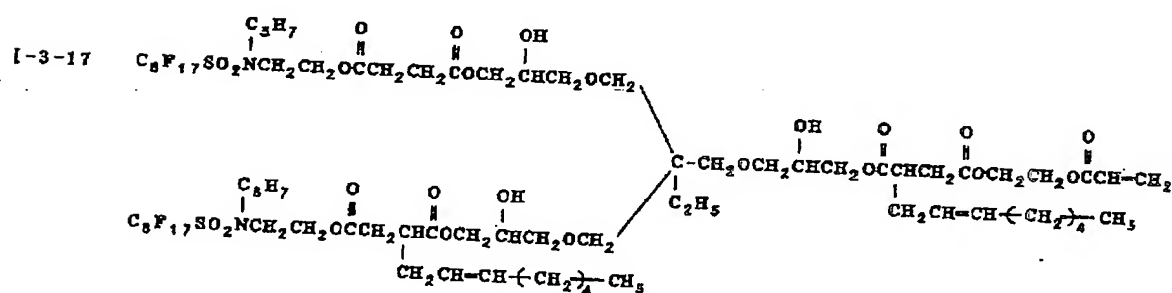
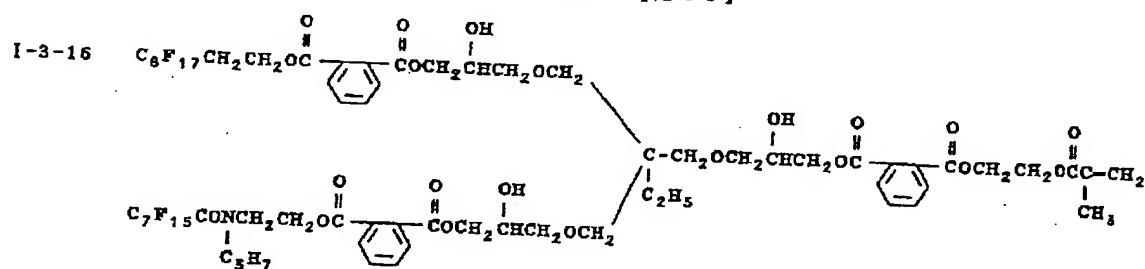
24

特開平8-17650,4



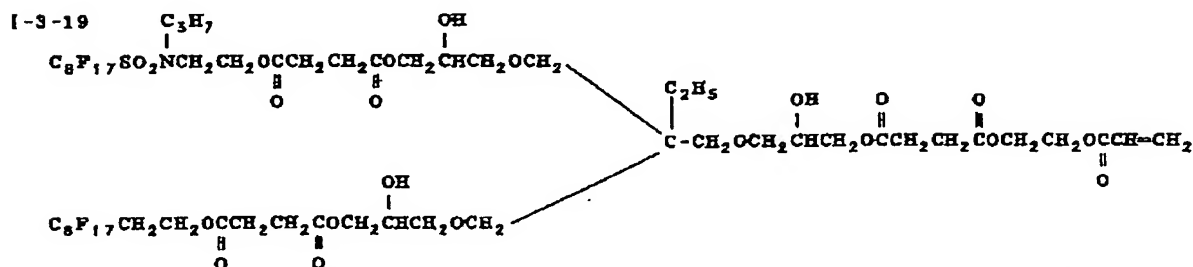
[0083]

* * 【化46】



[0084]

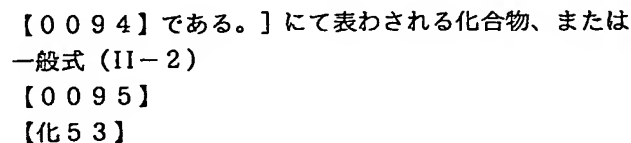
【化47】


$$\text{Z}_3 - \left(\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ \text{R}_4 \end{array} \right)_p - \begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---Si---} \\ | \\ \text{R}_4 \end{array} (\text{Y}^r)_q \text{C}=\text{CH}_2 \quad (\text{II-1})$$

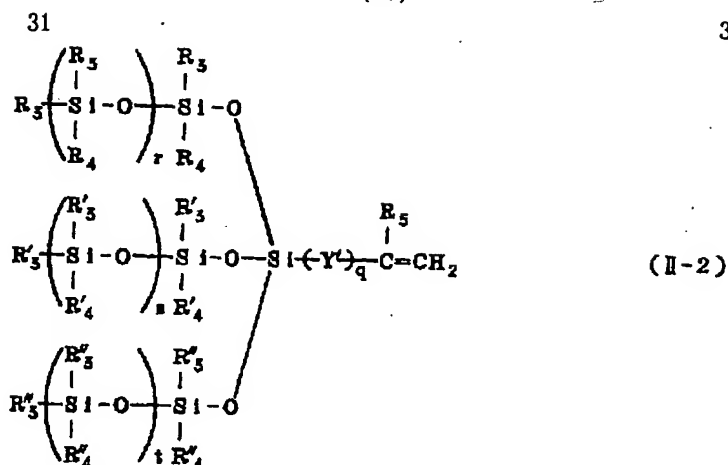
【化 4 9】

$$-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\right)_7-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-$$
$$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{NHCH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_2\text{OC-}, \text{-(CH}_2\text{)}_n\text{O-(CH}_2\text{)}_m\text{OC-}$$

【0093】
【化52】

$$\text{CH}_2=\overset{\text{R}_5}{\underset{|}{\text{C}}}-(\text{Y}-)_n$$


【0092】であり、 R_3 は水素原子又はメチル基であり、 Z_3 はメチル基、フェニル基、又は



【0096】〔式中、 R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 は炭素数1～20のアルキル基又はフェニル基で、これらは同一でも異なってもよく、又シロキサン単位毎に同一でも異なってもよく、 r 、 s 、 t は1～200の整数で、これらは同一でも異なってもよく、 Y' 、 q 、 R_5 は前記と同意義である。〕にて表わさ

れる化合物が挙げられる。

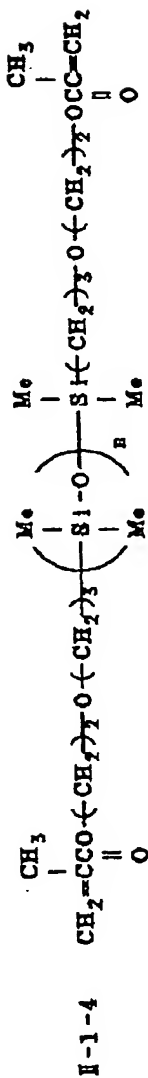
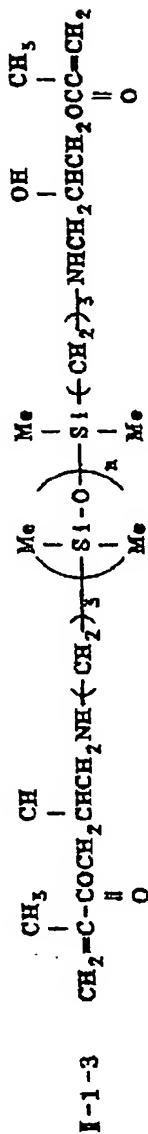
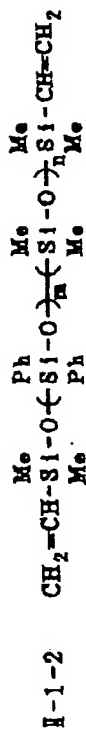
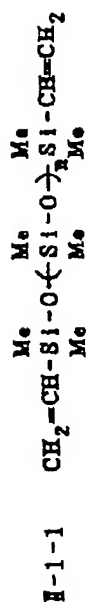
【0097】ポリシロキサン鎖含有 α 、 β -不飽和単量体(II)のより具体的な化合物の例として次の如きものが挙げられる。

【0098】

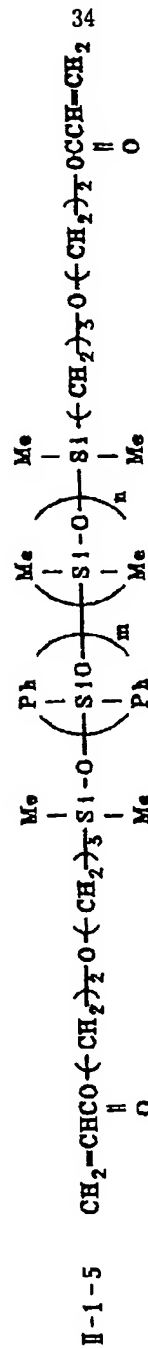
【化54】

[0099]

33

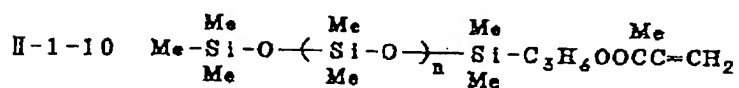
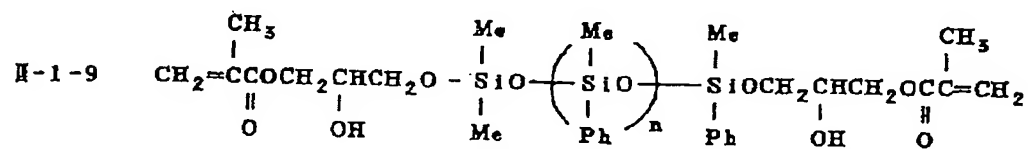
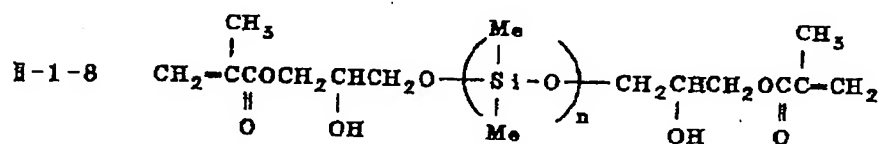
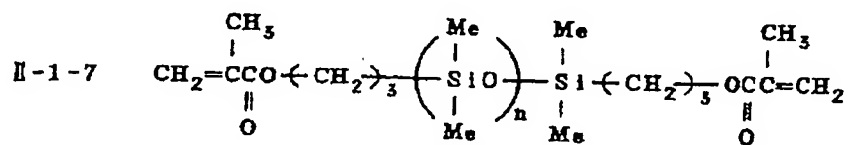
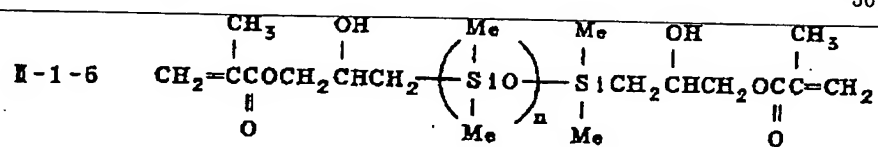


[化55]



(18)

特開平 8 - 1 7 6 5 0 4

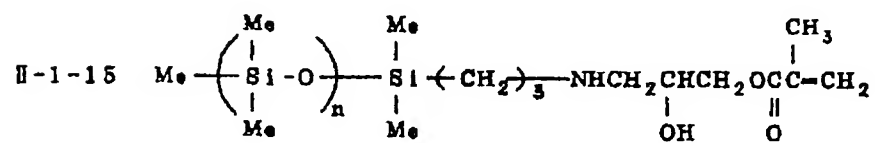
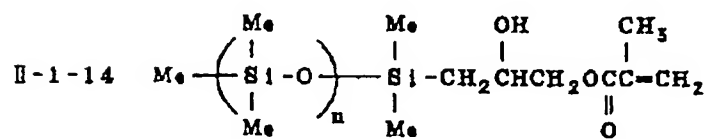
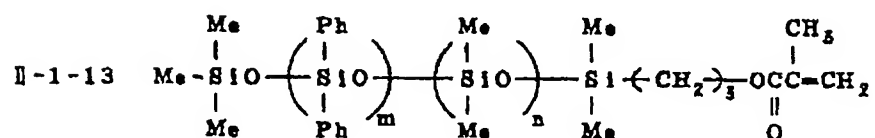
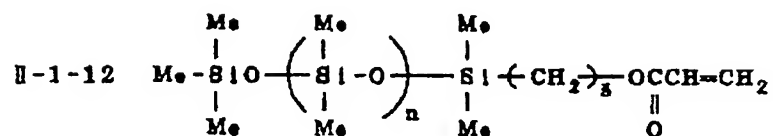
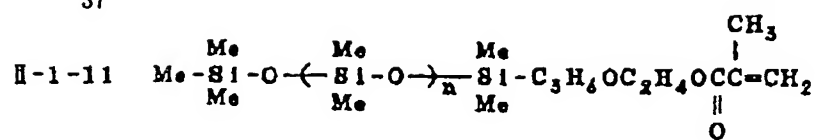


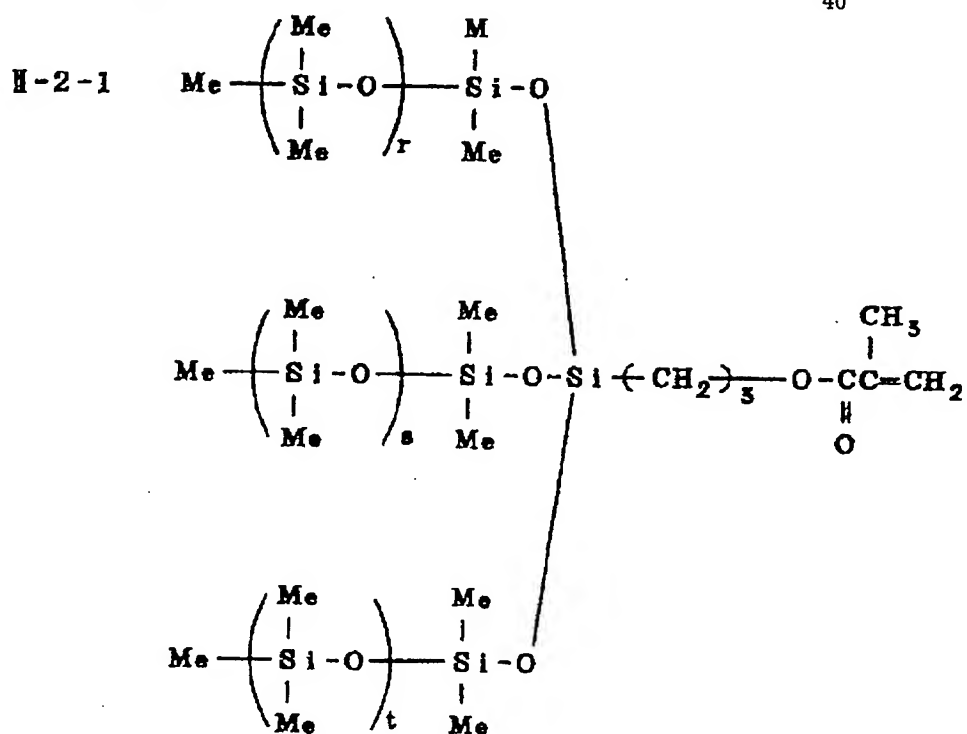
[0100]

[化56]

37

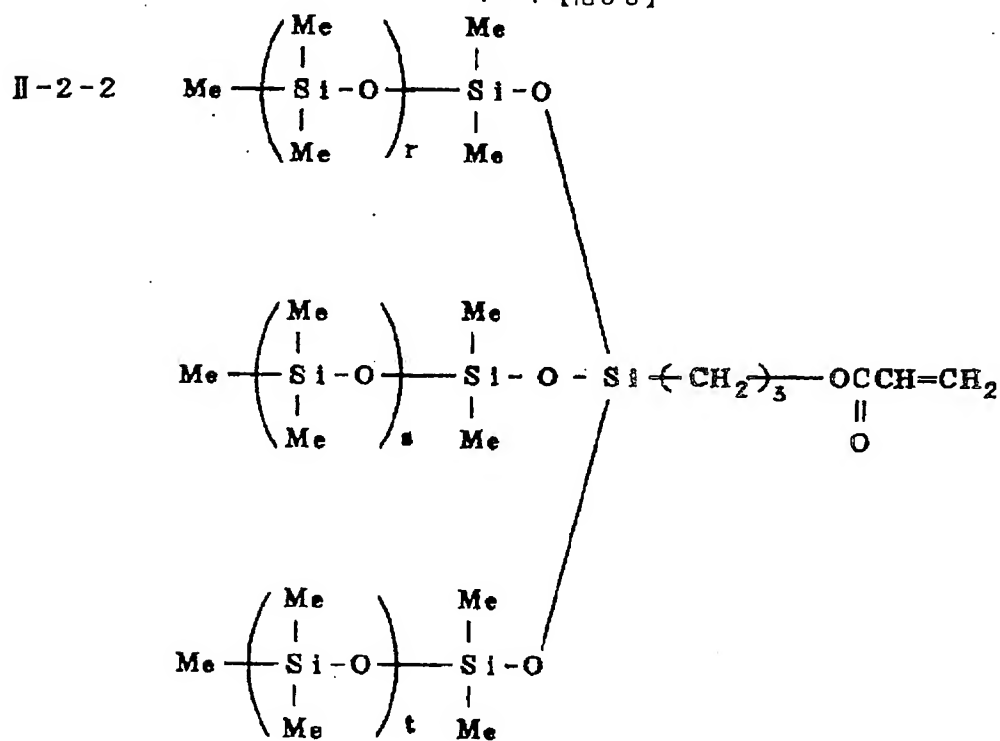
38





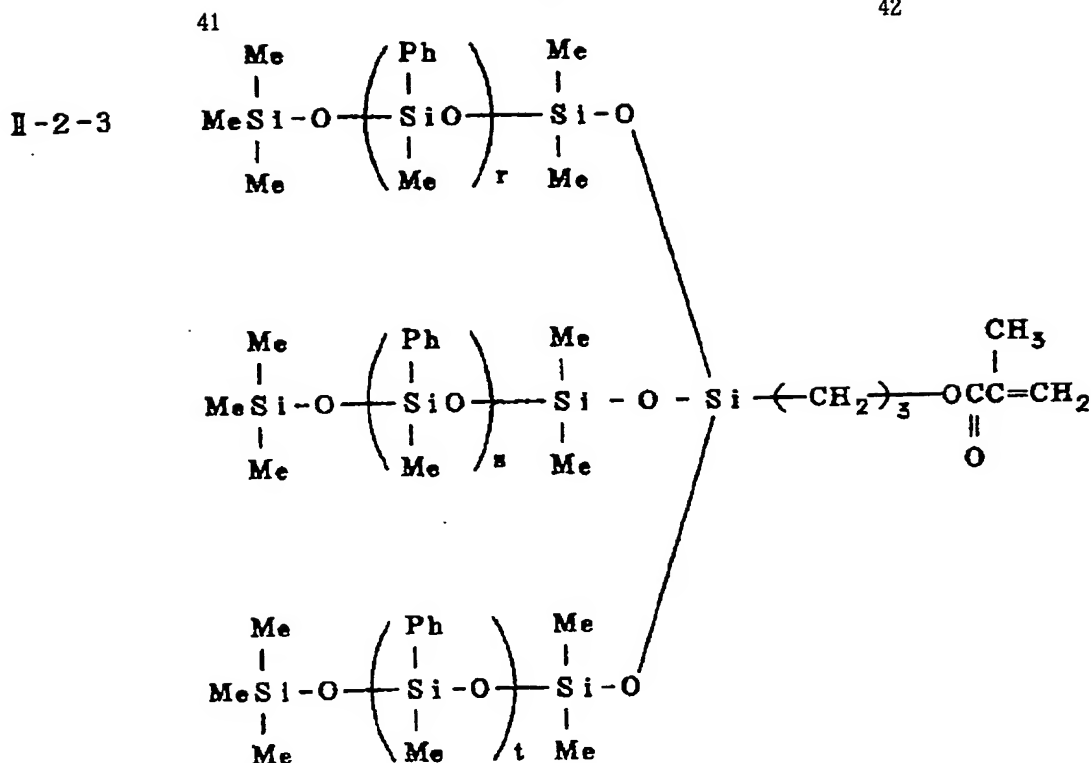
【0102】

* * 【化58】



【0103】

【化59】



【0104】但し、Me, Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。前記の如く、ポリシロキサン鎖含有 α, β -不飽和単量体(II)の α, β -不飽和基としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基のいずれも可能ではあるが、重合反応性の点でアクリロイル基又はメタクリロイル基が優れているため、これらを含

有して成る単量体(II)が特に好ましい。

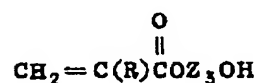
【0105】パーフロロアルキル基不含かつポリシロキサン鎖不含 α, β -不飽和単量体(III)としては、 α, β -エチレン性不飽和単量体が好ましく、例えばスチレン核置換スチレン、アクリルニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル等の脂肪酸ビニル、また α, β -エチレン性不飽和カルボン酸、すなわちアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の一価ないし二価のカルボン酸、また α, β -エチレン性不飽和カルボン酸の誘導体として、アルキル基の炭素数が1~18の、(メタ)アルキルエステル(以後この表現はアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルの両方を総称するものとする。)、すなわち(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、ステアリルエステル等、また(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のヒドロキシアルキルエステル、すなわちヒドロキシエチル、エチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル等、また(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のアミノアルキルエステル、すなわちジメチルアミノエ

チルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステル等、また(メタ)アクリル酸の、炭素数が3~18のエーテル酸素含有アルキルエステル、例えばメトキシエチルエステル、エトキシエチルエステル、メトキシプロピルエステル、メチルカルビルエステル、エチルカルビルエステル、ブチルカルビルエステル等、またアルキル炭素数が1~18のアルキルビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等、(メタ)アクリル酸のグリシジルエステル、すなわちグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等、またサートマー社製スチレンマクロモノマー4500、新中村化学工業(株)製NKエステルM-230G等のマクロモノマー等が挙げられ、これらの中から一種又は二種以上が選択され、単量体(I)、(II)との共重合に供せられる。但し、この共重合の後に、アクリロイル基又はメタクリロイル基を共重合体中に導入する必要があるため、その反応点となり得る、水酸基を含有する単量体を必須成分として、 α, β -不飽和単量体(III)としておく必要がある。

【0106】水酸基を含有する単量体としては、下記一般式

【0107】

【化60】

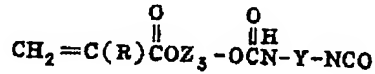


【0108】で表わされる水酸基含有(メタ)アクリレ

ート化合物が用いられる。アクリロイル基又はメタクリロイル基は、前記一般式にて表わされる水酸基含有(メタ)アクリレート化合物と一般式 $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{Y}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ にて表わされるジイソシアネート化合物とを付加反応せしめて合成される一般式

【0109】

【化61】



【0110】にて表わされるイソシアネート基含有化合物を、水酸基1gモルに対し、0.9~1.1gモル付加せしめて導入することができる(但し、上記一般式中、R、Z、Yは前記と同意義である。)

【0111】炭素数3~20のパーフロロアルキル基含有 α,β -不飽和単量体(I)と、ポリシロキサン鎖含有 α,β -不飽和単量体(II)と、パーフロロアルキル基不含かつポリシロキサン鎖不含 α,β -不飽和単量体(III)との共重合体の製法には何等制限がなく、公知の方法、すなわち、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等が用いられるが、ラジカル重合法が簡便であり、工業的に特に好ましい。この場合重合開始剤としては当業界公知のものを使用することができ、例えば過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、Mn(acac)3等が挙げられる。また必要に応じてラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用することも可能である。

【0112】重合は、溶剤の存在下又は非存在下のいずれでも実施できるが、溶剤存在下の方が作業性の点から好ましい。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶剤、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類等のいずれも使用できる。

【0113】炭素数3~20のパーフロロアルキル基含有 α,β -不飽和単量体(I)と、ポリシロキサン鎖含有 α,β -不飽和単量体(II)との組成比は、重量比で1:1~1000:1であり、3:2~100:1の範囲が特に好ましい。単量体(II)の割合が上記範囲を越える場合、硬化表面の撥油性が低下し、防汚性が損なわれる傾向があるので好ましくない。また単量体(I)+(II)と、パーフロロアルキル基不含かつポリシロキサン鎖不含 α,β -不飽和単量体(III)との組成比は重量比で1:100~5:1であり、1:50~4:1の範囲が特に好ましい。さらにまた、単量体(III)中に占める水酸基含有単量体の割合は、90~5重量%であり、80~10重量%が好ましい。水酸基含有単量体の

含有割合が上記範囲以下の場合、硬化塗膜の強度は劣悪なものとなる。

【0114】単量体(I)、(II)、(III)の共重合温度は、30~180℃であり、50~150℃が特に好ましい。また共重合体中の水酸基とイソシアネート基含有アクリレート又はメタクリレートとの反応温度は30~150℃であり、50~130℃が特に好ましい。また必要に応じてオクチル酸第1スズの如き反応触媒を使用することができる。

10 【0115】本発明の共重合体(A)は、非フッ素系成分、すなわち以下に称する炭化水素モノマー(B)、(C)又は(D)と併用する。本発明に称する炭化水素モノマーとは、分子中に(メタ)アクリロイル基を1個有するもの(B)、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するもの(C)、そしてビニル基を有するもの(D)である。

【0116】(メタ)アクリロイル基を分子中に1個有する炭化水素系モノマー(B)とは、当業界において一般に希釈モノマーと称されるものを含み、具体的には、

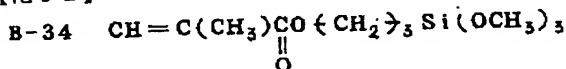
- | | | |
|----|------|---|
| 20 | B-1 | (メタ)アクリル酸 |
| | B-2 | (メタ)アクリル酸アルキル(C ₁ ~C ₁₈) |
| | B-3 | フェノキシエチル(メタ)アクリレート |
| | B-4 | エトキシエチル(メタ)アクリレート |
| | B-5 | メトキシエチル(メタ)アクリレート |
| | B-6 | ブトキシエチル(メタ)アクリレート |
| | B-7 | N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート |
| | B-8 | N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート |
| 30 | B-9 | グリシジル(メタ)アクリレート |
| | B-10 | アリル(メタ)アクリレート |
| | B-11 | 2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート |
| | B-12 | 2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート |
| | B-13 | 2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート |
| | B-14 | 2-エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート |
| 40 | B-15 | ベンジル(メタ)アクリレート |
| | B-16 | シクロヘキシル(メタ)アクリレート |
| | B-17 | ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート |
| | B-18 | ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート |
| | B-19 | 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート |
| | B-20 | テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート |
| 50 | B-21 | ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレ |

ート

- B-22 ジシクロペンタジエンエトキシ (メタ) アクリレート
- B-23 p-ベンジルフェノキシエチル (メタ) アクリレート
- B-24 1,6-ヘキサンジオールモノ (メタ) アクリレート
- B-25 ネオペンチルグリコールモノ (メタ) アクリレート
- B-26 グリセリンモノ (メタ) アクリレート
- B-27 トリメチロールプロパンモノ (メタ) アクリレート
- B-28 ペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート
- B-29 2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート
- B-30 2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロピル (メタ) アクリレート
- B-31 ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート
- B-32 ポリエチレングリコール400モノ (メタ) アクリレート
- B-33 2-(パーフロロオクチル) エチル (メタ) アクリレート

【0117】

【化62】



【0118】等である。(メタ)アクリロイル基を2個以上有する炭化水素系モノマー(C)とは、当業界において一般に多官能(メタ)アクリレートまたは特殊(メタ)アクリレートと称されるものと、プレポリマー、ヘスレジン、オリゴマー、又はアクリルオリゴマーと称されるものを含み具体的には次のようなものが例示される。

【0119】(i) 多価アルコールに(メタ)アクリル酸が2個以上結合した多価(メタ)アクリレート。

(ii) 多価アルコールと多塩基酸との反応より得られるポリエステルポリオールに(メタ)アクリル酸が2個以上結合したポリエステルアクリレート。

【0120】上記(i)、(ii)中の多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等である。又多塩基酸としてはフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、コハク酸、テレフタル酸、アルケニルコハク酸等が挙げられる。

【0121】(iii) エポキシ樹脂のエポキシ基を(メタ)アクリル酸でエステル化し官能基として(メタ)アクリロイル基としたエポキシアクリレート。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-エピクロルヒドリン型、フェノールノボラック-エピクロルヒドリン型、脂環式樹脂等が挙げられる。

【0122】(iv) 多価イソシアネート化合物に、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られるポリウレタンアクリレート。多価イソシアネート化合物としては、分子中央部がポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン等の構造を有し、両端にイソシアネート基を含有したものが挙げられる。

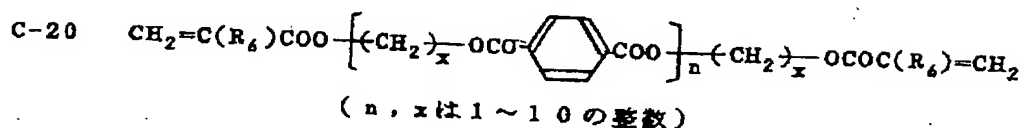
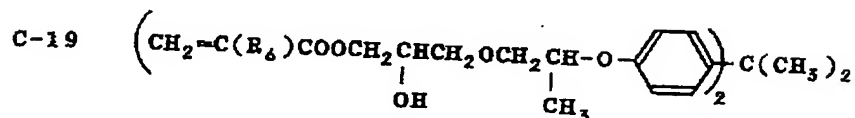
【0123】(v) その他として、ポリエーテル(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、アルキド(メタ)アクリレート、イソシアヌレート(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート等がある。

【0124】これらのより具体的な化合物の例として、以下の如きものが挙げられる。

- C-1 1,3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート
- C-2 1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート
- C-3 1,6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート
- C-4 ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート
- C-5 ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート
- C-6 ポリエチレングリコール400ジ (メタ) アクリレート
- C-7 ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート
- C-8 トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート
- C-9 1,3-ビス(3"-アクリルオキシエトキシ-2'-ヒドロキシプロピル) 5,5-ジメチルヒダントイン
- C-10 ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート
- C-11 トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート
- C-12 ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート
- C-13 ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート
- C-14 ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート
- C-15 トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート

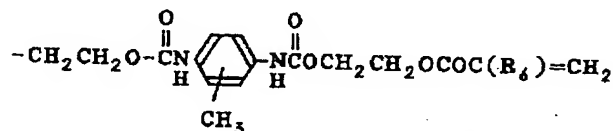
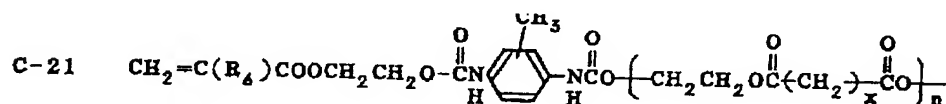
- C-16 ビスフェノールAジ(メタ)クリレート *【0125】
 C-17 ジペンタエリスリトールモノヒドロキシベ
 ンタ(メタ)アクリレート *【化63】

C-18 日立化成(株)製FA-731A

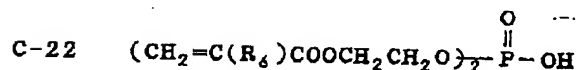


【0126】

※ ※【化64】



(n, xは1~10の整数)



【0127】C-23 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_6)\text{COOC}(\text{H}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O})_3$

(但し、 R_6 はH又は $-\text{CH}_3$ である。)

等である。

【0128】本発明に称するビニル基を有する炭化水素系モノマー(D)とは、

- D-1 スチレン
 D-2 p-クロルスチレン
 D-3 p-メトキシスチレン
 D-4 ジビニルベンゼン
 D-5 N-ビニルピロリドン
 D-6 N-ビニルカプロラクタム
 D-7 アクリロニトリル

等である。

【0129】本発明にかかる被覆剤は、共重合体(A)と前記の炭化水素系モノマー(B), (C), (D)とからなるものである。(A)と(B)+(C)+(D)との混合割合は制限されないが、表面特性、すなわち摩擦低減性、均質性、平滑性、耐擦傷性、防錆性、防湿性、耐溶剤性、撥水撥油性等を充分に発揮するためには、(B)+(C)+(D)に対する共重合体(A)の

混合割合は、重量比で100,000:1であり、より好ましくは50,000:1である。

【0130】本発明に係る被覆剤は、基材に塗布又は含浸させた後、熱、光、電子線、放射線エネルギーを与えることにより重合硬化せしめ、所望の被覆膜を形成することができる。重合開始エネルギーとして熱を利用する場合、無触媒又はアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ナフテン酸コバルト等の重合開始剤、又紫外線のような光を利用する場合には、当業界公知の所謂、光重合開始剤、例えばE-1:ベンゾフェノン、E-2:アセトフェノン、E-3:ベンゾイン、E-4:ベンゾインエチルエーテル、E-5:ベンゾインイソブチルエーテル、E-6:ベンジルメチルケタール、E-7:アゾビスイソブチロニトリル、E-8:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、E-9:2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン等と、必要に応じてアミン化合物、又はリン化合物等の光増感剤を添加し、重合をより迅速化することができる。電子線又は放射線にて重合硬化させる場合には、特に重合開始剤等の添加は要しない。

【0131】本発明の被覆剤中には、上記の重合開始剤等の他に、溶剤、耐光安定剤、カップリング剤、消泡剤、レベリング剤、そして界面活性剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0132】溶剤は、本発明の被覆剤の粘度、塗布性、並びに膜厚を制御するために配合することができる。この様な溶剤としては、本発明被覆剤の重合反応性に悪影響を及ぼさなければ特に制限はないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、クロロホルム、ジクロロエタン、四塩化炭素、1-フロロ-1-ジクロロ-2-ジフロロ-2-クロロエタン系の低沸点溶剤が作業性の点から好ましい。本発明の被覆剤を、溶剤に溶解させた溶液として基材に塗布又は含浸させた場合、重合硬化を開始する前に、常温、または必要に応じて加熱や減圧により脱溶剤させる工程が必要となる。溶剤を加熱除去する場合、モノマー等の加熱重合を来たさないために80℃以下で実施するのが好ましい。

【0133】本発明に係る被覆剤を基材に塗布する方法としては、当業界公知の種々の方法、例えば、刷毛塗り、アプリケーション、バーコーター、ローラーブラシ、又はロールコーター等による塗布法、エアースプレー又はエアレススプレー塗装機等によるスプレー塗布法、シャワーコーター又はカーテンフローコーター等による流し塗り法（フローコート）、浸漬法、キャスト法、そしてスピナーコーティング法等を用いることができ、基材の材質、形状又は用途等に応じて適宜使い分けることが望ましい。

【0134】本発明の被覆剤をエネルギー線照射により重合硬化する場合、当業界公知の、殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧又は高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光等を光源とする紫外線、又は走査型、カーテン型電子線加速路による電子線等を使用することができ、厚みが5μm以下の塗布層の紫外線硬化の場合、重合の効率化の点で、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射することが好ましい。

<作用>本発明に係る被覆剤が発現する新規な特性を理解する上で、共重合体中にパーフロロアルキル基、ポリシロキサン鎖、そして非フッ素系成分を有していることが重要である。

【0135】すなわち、本発明に係る共重合体は適度な親油性基を有するために非フッ素系かつ非シリコン系成分との相溶性を低下せず、又同一分子中にパーフロロアルキル基とポリシロキサン鎖を有するために表面移行

性を損なっていないと考えられる。また通常含フッ素モノマーとポリシロキサン鎖含有モノマーを同時併用した場合には、著しく塗膜の表面状態は悪化する。これに対し、本発明の被覆剤が何故に優れた硬化被膜を与えるかについては、十分に明確ではないが、パーフロロアルキル基及びポリシロキサン鎖を同一分子中に含有することによって摩擦抵抗低減性に相乗効果が観察されることから、これらによって形成されるミクロ的に緻密な混成集合体が、これまでにない、摩擦抵抗低減性、表面平滑性、耐擦傷性、防錆性、防湿性、耐溶剤性等を発現したと考えられる。尚、以上の推察は本発明を理解する上での一助とするものであり、これによって本発明が何等限定されるものではないことは勿論である。

【0136】

【実施例】次に、本発明の具体的な合成例、実施例について説明するが、かかる説明によって本発明が何等限定されるものではないことは勿論である。文中「部」「%」は重量基準であるものとする。

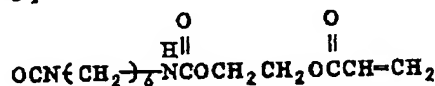
【0137】合成例1

温度計、攪拌器、コンデンサーを備えた丸底フラスコに、単量体として、本文中I-1-1の化合物20部、スチレン32.5部、メチルメタクリレート10部、β-ヒドロキシメタクリレート20部、本文中II-1-10にて示される化合物(Mn=5,000)3部、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン0.3部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.5部、溶剤としてメチルイソブチルケトン198.5部を秤取し、100℃で10時間反応し、共重合体を得た。GPC: Mn=7,700。

【0138】次に、重合禁止剤としてハイドロキノン0.5部、

【0139】

【化65】



【0140】45.5部を加え、80℃にて8時間反応した。未反応NCO基の滴定による定量的結果、一段目の反応で得られた共重合体中への二重結合の導入率は94.6%であった。GPC: Mn=8,000。固形分40%。

【0141】合成例2~5、比較合成例1、2

表1に、合成例1と同様にして得られた被覆剤をまとめて示す。

【0142】

【表1】

一 段 目 反 応				二 段 目 反 応			
モノプロポパ ル重合率 %	ポリプロポパ ル含有率 %	その他の単量体	重合開始剤 濃度移動率	溶剤	重合禁止剤	イソシアナート基含有単量体	重合後の 入基の分子重 量(Mn) (平均)
合成例 2 I-1-2 40	I-1-8 3 Mn=4,000	iBMA/St/HEA 10 10 20	AIBN 1.0 ラクリルメタクリレート 0.8	MIBK 203.7	ビトロン 1.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ 50	98.8 7,800 40
3 I-1-9 5	I-1-13 30 Mn=6,000	SMA/MMA/ β -HEMA 10 20 20	過酸化ベンゾイル 1.0	MIBK 200.7	フェノール 0.5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ 46.8 CH ₃	99.3 10,900 40
4 I-2-16 10	I-2-1 5 Mn=10,000	tBMA/St/ β -HEMA 40 10 20	AIBN 1.0 ラクリルメタクリレート 0.5	MIBK 197.4	ビトロン 0.5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ 44.6	97.4 4,000 40
5 I-3-7 40	I-2-3 40 Mn=7,000	MMA/C-4500/HEA 5 10 20	AIBN 1.0 ラクリルメタクリレート 0.3	MIBK 299.3	ビトロン 1.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ 48.9	98.5 6,800 40
比較 合成例 1 —	I-1-8 3 Mn=4,000	iBMA/St/HEA 10 10 20	AIBN 1.0 ラクリルメタクリレート 0.6	MIBK 143.4	ビトロン 1.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ 50	98.5 7,500 40
比較 合成例 2 I-1-2 40	—	iBMA/St/HEA 10 10 20	AIBN 1.0 ラクリルメタクリレート 0.8	MIBK 199.2	ビトロン 1.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ 50	99.2 7,200 40

【0143】表中の番号は本文中の化合物を示し、又各略号は前記表1の化合物と下記化合物をそれぞれ示す。

iBMA : イソブチルメタクリレート

St : スチレン

HEA : ヒドロキシエチルアクリレート

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

SMA : ステアリルメタクリレート

MMA : メチルメタクリレート

β -HEMA : β -ヒドロキシメタクリレート

MIBK : メチルイソブチルケトン

tBMA : tert-ブチルメタクリレート

C-4500 : サートマー社製スチレンマクロマー

実施例1~6及び比較例1~5

50 銅板 (JIS G3141)、アルミ板 (JIS H4

000)、ガラス板に表1に示した本発明の被覆剤を塗布し、溶剤を室温で蒸散させた後、塗布層を紫外線電子線熱によって下記の条件下で硬化させ、被覆膜の諸特性について検討した。結果を表2～表4に示す。

【0144】装置；紫外線による硬化は、高圧水銀灯(80w/cm)を使用し、照射距離10cm、照射時間60秒、窒素雰囲気下、33℃で実施した。また電子線による硬化は、カーテン型電子線加速器(200kv)を使用し、線量10Mradで行った。

【0145】熱硬化条件；加熱オープン中、150℃、10分間の加熱条件で熱硬化した。

塗装方法；本発明に係る被覆剤、すなわち合成例1～5の化合物と比較合成例1、2の化合物、炭化水素系モノマー(B)，(C)，(D)、そしてその他配合物から成る被覆剤を酢酸エチルによって5%に希釈し、バーコーターにて塗布し、不揮発分が1.0μmの塗布層を形成した。

【0146】表面平滑性；表面塗膜の平滑性は、倍率160倍の光学顕微鏡で塗膜表面のブツ等の有無を観察し、5段階(5：全くブツがない、4：縁にほんの僅かブツあり、3：表面にほんの僅かブツあり、2：表面に僅かにブツがある、1：全てにブツがある)で評価した。

【0147】表面乾燥性；指触による

◎印：ベタ付きが全くない

○印：ベタ付きが若干感じられる

△印：ベタ付きが少しある

×印：ベタ付きがある

表面硬度；JIS 5400の方法に基づいて実施した。

【0148】接触角；接触角は、n-ドデカン又は水を6μl測定表面に滴下し、エルマ製ゴニオメーター式接触角測定器を用い、25℃にて測定した。

防錆性；試験片を20%塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、塗膜に錆が発生するまでの時間を観察し、5段階(5：200時間以上、4：150～150時間、3：100～150時間、2：50～100時間、1：0～50時間)で評価した。

【0149】基盤目テスト；1cm角を1mm間かくで縦と横にカッターで切り100個のマス目をつくり、セロテープ(登録商標)を密着させて、一気にはがし、残ったマス目の数を表した。

【0150】尚、実施例及び比較例No.の欄のUV表示は紫外線硬化による重合体被膜の形成を示し、EB表示は電子線硬化のそれを、そしてHEATは熱硬化のそれをそれぞれ示す。また表中の(A)，(B)，(C)，(D)，(E)は本文中の化合物をそれぞれ表している。

【0151】

【表2】

	試料 No.	被 覆 剤			素 材	表 面 滑 性	表 面 乾 燥 性	表 面 硬 度	接 触 角	耐 塩 水 性	基 盤 目 ア ス ト 残 数 100
		共重合体 () 内は固形 分の重量部	炭化水素系モノマ (B)、(C)、(D)	重 合 開始剤							
実施例 1 UV	1	合成例 1 の 化合物 (30.0)	B-29(X) (10.0) C-22(X) (5.0) C-11(X) (30.0) C-6(X) (15.0) D-1 (5.0)	E-3 (5.0)	銅	5	◎	6 H	56 113	5	100
実施例 2 EB	2	合成例 2 の 化合物 (30.0)	B-6(Y) (10.0) C-5(Y) (20.0) C-17(Y) (30.0) C-34 (5.0) D-5(Y) (5.0)	-	ガラス	5	◎	6 H	62 118	-	100
実施例 3 HEAT	3	合成例 3 の 化合物 (50.0)	B-3(X) (10.0) C-7(X) (10.0) C-20(X) (20.0) C-19(X) (7.0)	MEK- オキシ ワックス ナット (3.0)	アルミ ニウム	5	◎	6 H	60 119	5	100
実施例 4 UV	4	合成例 4 の 化合物	B-7(X) (5.0) C-8(X) (20.0) C-11(X) (20.0)	E-6 (5.0)	銅	5	◎	6 H	62 118	5	100

表中、表面硬度は耐擦傷性を表し、炭化水素系モノマーのXは7フリート型を、Yは4フリート型を表す。
また接触角は上段：n-ドデカン、下段：水である。

【0152】

【表3】

	試料 No.	被覆剤			素材	表面 平滑性	表面 乾燥性	表面 硬度	接 触 角	耐塩 水性	目 視 残 数 100
		共重合体 () 内は固形 分の重量部	炭化水素系モノマー (B)、(C)、(D)	重合 開始剤							
実施例 5 UV	5	合成例 5 の 化合物 (5.0)	B-5(X) (10.0) B-20(X) (10.0) C-3(X) (10.0) C-18(X) (30.0) C-21 (30.0)	E-8 (5.0)	銅	5	◎	6H	60 115	5	100
実施例 6 UV	6	合成例 2 の 化合物 (20.0)	B-2(X) (20.0) C-14(X) (20.0) B-29(X) (10.0) B-19(X) (5.0) C-21(X) (10.0)	E-8 (5.0)	ガラス	5	◎	6H	66 117	-	100
比較例 1 EB	7	比較合成例 1 の化合物 (30.0)	B-6(Y) (10.0) C-5(Y) (20.0) C-17(Y) (30.0) C-34 (5.0) D-5(Y) (5.0)	-	ガラス	4	△	2H	~7 105	-	98

表中、表面硬度は耐擦傷性を表し、炭化水素系モノマーのXは7カリレート型、Yはメカリレート型を表す。
また接触角は上段：n-オクタデカン、下段：水である。

	試料 No.	被覆剤			素材	表面 平滑性	表面 乾燥性	表面 硬度	接触 角	耐塩 水性	基盤目 テスト 残数
		共重合体 () 内は固形 分の重量部	炭化水素系モノマ (B)、(C)、(D)	重合 開始剤							
比較例2 EB	8	比較合成例2 の化合物 (30.0)	B-6(Y) (10.0) C-5(Y) (20.0) C-17(Y) (30.0) C-34(X) (5.0) D-5(Y) (5.0)	—	ガラス	4	◎	3H	65 110	—	98 100
比較例3 UV	9	—	B-24(X) (20.0) C-7(X) (60.0) C-21(X) (15.0)	E-8 (5.0)	銅	3	Δ	2H	12 99	3	36
比較例4 EB	10	—	B-6(Y) (14.3) C-5(Y) (28.6) C-17(Y) (42.9) C-34 (7.1) D-5(Y) (7.1)	—	ガラス	3	Δ	2H	12 98	—	25
比較例5 EB	11	Z	B-19(X) (10.0) B-29(Y) (10.0) C-14(Y) (10.0) C-22(Y) (20.0) D-5 (10.0)	—	アルミ ニウム	1	Δ	2H	50 103	3	62

表中、表面硬度は耐擦傷性を表し、炭化水素系モノマーのXはアクリレート型を、Yはメタクリレート型を表す。
また接触角は上段：n-ドデカン、下段：水である。



【0154】実施例1～5の如く、本発明例は表面平滑性、表面乾燥性、表面硬度、接触角、耐塩水性、及び基盤目テストにおいて優れた性能を有していることが分かる。これに対し、比較例1～5の如く、本発明の共重合体を欠くか、又はそれに代わって他種の反応性化合物を配合した場合、実施例と比較し、極めて劣悪な性能しか得られないことが分かる。

【0155】実施例7～9、比較例6～10

次にポリエステルフィルムに、表1に示す実施例と同じ組成で被覆膜を形成（塗工膜厚：5μm）し、その表面平滑性、表面乾燥性、n-ドデカンの接触角及び転落角、摩擦抵抗低減性、アセトン並びにクロロセンに対する耐溶剤性、耐光性、そして耐湿性を検討した。その結果を表4に示す。

【0156】なお、動摩擦係数の測定は、米国材料試験協会規格D-1894に準じた方法により、東洋ボール

ドウイン社製摩擦試験治具を使用して行った（錘重量：236g、引張強度：100mm/mm）。

【0157】耐溶剤性は、本発明の被覆膜を形成したポリエステルフィルムを、アセトン並びにクロロセンに50℃で1時間浸漬した後引き上げ、多観及び基盤目テストにて評価した。

【0158】3：塗膜に全く変化が見られない。

2：塗膜が膨潤している。

1：塗膜が欠落している。

【0159】耐光性は、フェードメーターにおいて1000時間暴露後の塗膜の外観を目視により評価した。耐湿性は、80℃、90%RHの条件で150時間経過後の塗膜の外観と、密着性を基盤目テストにより評価した。

【0160】

【表5】

	試料 No.	表面 平滑性	表面 乾燥性	接触角 (θ -値)	動摩擦 係数	耐溶剤性		耐光性	耐湿性	
						アセトン 外観 基準目テスト (残数/100)	クロロベン 外観 基準目テスト (残数/100)		外観	蓄熱目 テスト(残数 /100)
実施例 7 EB	2	5	◎	62 12	0.090	3 100	3 100	変化なし	変化なし	100
実施例 8 UV	4	5	◎	61 15	0.078	3 100	3 100	同上	同上	100
実施例 9 UV	6	5	◎	65 14	0.087	3 100	3 100	同上	同上	100
比較例 6 EB	7	4	△	~7 85	0.148	1 0	1 100	黄変	白化	0
比較例 7 EB	8	4	◎	64 13	0.288	2 97	2 97	変化なし	同上	92
比較例 8 UV	9	3	△	12 86	0.426	1 0	1 0	黄変	同上	0
比較例 9 EB	10	1	△	49 42	0.338	2 87	2 91	同上	同上	31
比較例 10 UV	11	1	△	40 56	0.399	1 0	1 0	同上	白化	0

【0161】表5から、本発明実施例と比較例に明瞭な差異が認められ、特に摩擦抵抗低減性に本発明の優位性の実証された。

【0162】

【発明の効果】本発明の被覆剤は、前述の如く各種の固体表面の保護被覆層として例えば防湿防錆剤、防汚剤、潤滑剤、減摩剤、剥離剤、離型剤、電子部品等の封止剤等として使用できるが被膜の薄さと平滑性、防湿性を活かして特に、記録材料分野における磁気記録製品の磁性層の被覆に好適に用いられる。

【0163】例えば、銅、アルミニウム、亜鉛などの非磁性金属やポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルロースアセテート等のセルロース誘導体、ポリカーボネートのプラスチックや、更に、場合によりガラス、紙、木材、繊維、磁器及び陶器のようなセラミックス上に蒸着された強磁性合金（鉄、コバルト及び／又はニッケルを主成分とし、少量のアルミニウム、シリコン、クロム、マンガン、モリブデン、チタン、各種重金属類、希土類金属等を含むもの）または微量酸素存在下で、鉄、コバルト、クロム等*

*の磁性材料をポリエステル等のプラスチックフィルムに蒸着した磁気テープ、または磁気ディスクの磁性層等の保護被覆や、減摩性が特に要求される、磁気テープやフロッピーディスクの背面処理剤、表面処理剤としても好適である。

【0164】一方、本発明の被覆剤は、ガラス表面上にも透明で平滑な薄い被膜を形成できるので、各種光学機器の油污防止剤などとして耐油性と耐拭き取り性を必要とする用途にも使用することができる。

【0165】さらに又、防湿性等が特に要求される太陽電池用保護膜、光ファイバー及びビヒカリファイバーケーブル、光ディスク、光磁気ディスク等の保護被覆剤としても好適である。

【0166】また本発明の被覆剤が耐擦傷性、摩擦抵抗低減性に優れた被膜を形成できるので、各種摺動部品の表面処理剤、各種成形品又はフィルム、シート等のハードコート剤としても使用できる。また歯、義歯等の表面処理剤、虫歯のつめ物としても使用できる。

【0167】さらに又、本発明の被覆剤に顔料及び分散剤を混入し、防汚性又は非粘着性に優れた塗料又はインキを形成できる。

【手続補正書】

【提出日】平成7年10月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【発明の実施の形態】本発明にかかる炭素数3~20のパーフロアルキル基含有 α 、 β -不飽和単量体(I)

としては、不飽和基を1個有するものが好ましく、具体例としては、一般式(I-1)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正内容】

【0124】これらのより具体的な化合物の例として、以下の如きものが挙げられる。

C-1 1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート
 C-2 1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート
 C-3 1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート
 C-4 ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート
 C-5 ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート
 C-6 ポリエチレングリコール400ジ(メタ)アクリレート
 C-7 ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート
 C-8 トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート
 C-9 1,3-ビス(3"-アクリルオキシエトキシ-2'-ヒドロキシプロピル)5,5-ジメチルヒダントイン
 C-10 ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート
 C-11 トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート
 C-12 ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート
 C-13 ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート
 C-14 ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート

C-15 トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート

C-16 ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート

C-17 ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0154

【補正方法】変更

【補正内容】

【0154】実施例1~6の如く、本発明例は表面平滑性、表面乾燥性、表面硬度、接触角、耐塩水性、及び基盤目テストにおいて優れた性能を有していることが分かる。これに対し、比較例1~5の如く、本発明の共重合体を欠くか、又はそれに代わって他種の反応性化合物を配合した場合、実施例と比較し、極めて劣悪な性能しか得られないことが分かる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正内容】

【0155】実施例7~9、比較例6~10次にポリエステルフィルムに、表1に示す実施例と同じ組成で被覆膜を形成(塗工膜厚:5 μ m)し、その表面平滑性、表面乾燥性、n-オデカンの接触角及び転落角、摩擦抵抗低減性、アセトン並びにクロロセンに対する耐溶剤性、耐光性、そして耐湿性を検討した。その結果を表5に示す。